

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 4 月 1 0 日
Date of Application:

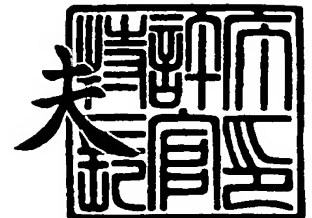
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 1 0 6 8 9 0
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 1 0 6 8 9 0]

出 願 人 株式会社日本触媒
Applicant(s):

2 0 0 4 年 3 月 3 0 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 4 - 3 0 2 6 2 5 1

【書類名】 特許願

【整理番号】 K9187

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C04B 24/04

【発明の名称】 ポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法

【請求項の数】 4

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 富田 高史

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 川上 宏克

【発明者】

 【住所又は居所】 大阪府吹田市西御旅町 5 番 8 号 株式会社日本触媒内

 【氏名】 巖瀬 弘子

【特許出願人】

 【識別番号】 000004628

 【氏名又は名称】 株式会社日本触媒

【代理人】

 【識別番号】 100086586

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 安富 康男

【選任した代理人】

 【識別番号】 100112025

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 玉井 敬憲

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 033891

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0004002

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

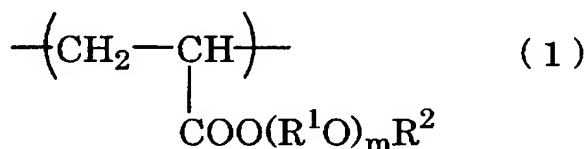
【発明の名称】 ポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 貫入抵抗値指数が 5.5 MPa 以上かつスランプ保持指数が 80% 以上であるセメント組成物を与えることを特徴とするポリカルボン酸系セメント分散剤。

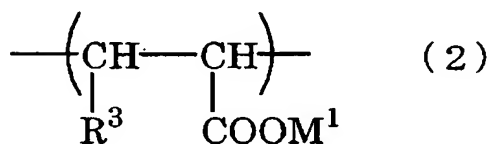
【請求項 2】 下記一般式 (1) ;

【化 1】



(式中、 R^1O は、同一若しくは異なって、炭素数 2 ～ 18 のオキシアルキレン基を表す。 m は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、100 ～ 200 の数である。 R^2 は、水素原子又は炭素数 1 ～ 3 の炭化水素基を表す。) で表されるポリオキシアルキレンエステル系構成単位 (I) と、下記一般式 (2) ;

【化 2】



(式中、 R^3 は、水素原子、メチル基又は ---COOM^2 を表す。 M^1 及び M^2 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。) で表されるカルボン酸系構成単位 (II) とを有するポリカルボン酸系重合体を含んでなる

ことを特徴とする請求項 1 に記載のポリカルボン酸系セメント分散剤。

【請求項 3】 請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリカルボン酸系セメント分散剤を使用し、かつ 30℃ 以上の温度条件下で養生させる工程を含む

ことを特徴とするコンクリート二次製品の製造方法。

【請求項 4】 請求項 1 又は請求項 2 に記載のポリカルボン酸系セメント分散剤を使用し、かつ型枠の周囲を断熱材で覆って養生させる工程を含むことを特徴とするコンクリート二次製品の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法に関する。より詳しくは、コンクリート二次製品（プレキャスト）の製造に好適なポリカルボン酸系セメント分散剤、及び、工場において該ポリカルボン酸系セメント分散剤を使用してコンクリート二次製品を製造する方法に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

セメントに水を添加したセメントペーストや、これに細骨材である砂を混合したモルタル、更に粗骨材である小石を混合し、分散剤により流動性を向上させたコンクリートは、各種構造物等に大量に使用されている。このようなコンクリートにおいて、コンクリート二次製品（プレキャスト）の需要が欧米を中心に増してきている。コンクリート二次製品は、工場において型枠にコンクリートを流し込んで作られる。そして作られたコンクリート部材を現場に運び、組み立てることになる。このようなコンクリート二次製品の製造方法においては、工場内での生産性を高める目的から、早期に型枠から脱型することが求められており、通常の分散剤では、硬化遅延の度合いが大きく、脱型させるまでの時間が長く必要である。一般的に工場内では蒸気養生が行われているが、このような場合においても、型枠の回転が増し、生産性を向上することが求められている。蒸気養生の標準的な処理操作は以下の通りである。すなわち、コンクリートを型枠に打設して締め固めた後、前養生として常温で 2 ～ 4 時間程度放置する。引き続き、蒸気の通気を開始し、1 5 ～ 2 0 ℃／時間（一般に 2 0 ℃／時間以下）の昇温温度で昇温する。通常は 5 0 ～ 8 0 ℃程度の養生温度に達した後に、その温度を 2 ～ 4 時間

維持して等温養生を行った後、蒸気の通気を止め、自然放冷による徐冷期間を経て、養生が終了する。この徐冷期間中に型枠を脱型し、次の製造サイクルに型枠を転用する。

また型枠の回転を増すための蒸気養生以外の方法として、型枠の周囲を断熱材で覆う等の手段を講じることもある。これは、セメントの自己水和熱を利用して、系の温度を速やかに上昇させることで脱型までの時間を短縮させることができる。

【0 0 0 3】

また昨今のコンクリート業界では、コンクリート建造物の耐久性と強度の向上が強く求められており、これを達成するには単位水量の低減が重要な課題になっている。更に、モルタルやコンクリートは、経時的にセメントと水との水和反応が進行して硬化するため、スランプロス、すなわち水添加後の時間経過と共に流動性が低下する現象が避けられないのが一般的である。したがって、セメントの分散性を確保することができるとともに、コンクリート二次製品の製造に好適な分散剤が求められている。

【0 0 0 4】

従来のポリカルボン酸系セメント分散剤としては、次の先行技術文献が挙げられる。すなわち末端基が水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加モル数が 5 0 ～ 1 0 0 であるポリアルキレングリコールエステル単量体を用いたコンクリート混和剤に関し、メトキシポリエチレングリコールアクリル酸エステル（EO 付加モル数 = 7 5）とアクリル酸ナトリウムとを重合して得られる共重合体等が開示されている（例えば、特許文献 1。）。しかしながら、硬化遅延をより改善し、早期強度をより向上させることにより、例えば、好適にコンクリート二次製品に使用できるようにするための工夫の余地があった。

【0 0 0 5】

末端基が水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加モル数が 1 0 0 ～ 1 1 0 モルであるポリアルキレングリコールモノエステル系単量体を用いたコンクリート混和剤（例えば、特許文献 2。）が開示され、また、末端基が水素又は炭素数 1 ～ 3 のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加

モル数が110～300であるポリアルキレングリコールモノエステル系単量体を用いたコンクリート混和剤に関し、実施例としてメタノールEO／アクリル酸モノエステル（EO付加モル数＝220）とアクリル酸とを重合して得られる共重合体を含むコンクリート混和剤（例えば、特許文献3。）が開示されている。しかしながら、これらのコンクリート混和剤においては、コンクリート二次製品等に好適に使用できるようにすることについては検討されていないことから、高い分散性が得られるようにしたうえで、早期強度を向上し、コンクリート二次製品等に好適に使用することができるようにするための工夫の余地があった。

【0006】

末端基が水素又は炭素数1～3のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加モル数が110～300であるポリアルキレングリコールモノエステル系単量体を用いたコンクリート製品用混和剤組成物が開示されている（例えば、特許文献4。）。しかしながら、このコンクリート製品用混和剤組成物は、振動機や遠心力による締め固めを行うコンクリート二次製品の製造時に用いられるものであり、該製品の表面に発生する気泡を低減したり、コンクリートの締め固め性を向上させたりして、成型時間の短縮を目的とするものである。したがって、工場での生産性を高めるために、硬化遅延を改善し、早期強度をより向上させることにより、例えば、好適にコンクリート二次製品に使用できるようにするための工夫の余地があった。

【0007】

末端基が炭素数2～5のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加モル数が30以上であるポリアルキレングリコールモノエステル系単量体を用いたセメント混和剤に関し、実施例として1-ブトキシポリエチレンモノメタクリレート（エチレンオキサイドの付加モル数は75～130）とメタクリル酸との共重合体を含むセメント混和剤（例えば、特許文献5。）が開示され、末端基が炭素数6～18のアルキル基であり、オキシアルキレン基の付加モル数が2～300であるポリアルキレングリコールモノエステル単量体を用いたコンクリート用混和剤（例えば、特許文献6。）が開示されている。しかしながら、このようなコンクリート用混和剤においても、親水性をより向上させ、硬化遅延を改善することに

より、例えば、コンクリート二次製品に使用した場合、早期に脱型し、型枠の回転を増すようにするための工夫の余地があった。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-12396号公報（第1項、第5項）

【特許文献2】

特開平8-225352号公報（第1項）

【特許文献3】

特開平7-223852号公報（第1項、第5項）

【特許文献4】

特開平8-12399号公報（第1～2項）

【特許文献5】

特開平11-106248号公報（第1項、第8～9項）

【特許文献6】

特開平9-241056号公報（第1項、第4～5項）

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記現状に鑑みてなされたものであり、高い分散性を発揮し、しかも、コンクリート二次製品等を製造する際に早期に脱型することが可能であり、型枠の回転が増し、生産性を向上することができるポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者等は、ポリカルボン酸系セメント分散剤について種々検討したところ、メタクリル酸とポリアルキレングリコール（エチレンオキサイド（EO）鎖長は25モル以下）のメタクリル酸エステルとの共重合体が高い分散性を発揮し、このような分散剤がコンクリート等の製造に有用であることを見いだしていたが、貫入抵抗値指数が55MPa以上かつスランプ保持指数が80%以上であるセメ

ント組成物を与えるポリカルボン酸系セメント分散剤とすること、また、主鎖骨格をアクリル系とし、エステル中のアルキレンオキサイド（AO）鎖長を長くし、特に、エステル中のエチレンオキサイド（EO）鎖長を長くすることにより、早期強度が向上する、すなわち硬化遅延の度合いが少なくなることを見だし、上記課題をみごとに解決することができることに想到し、本発明に到達したものである。通常では、ポリカルボン酸系セメント分散剤の作用によりセメント粒子の水和が抑制されて流動性が高められることになるが、主鎖骨格をアクリル系とし、エステル中のエチレンオキサイド（EO）鎖長を長くすることにより、これらの相乗的な作用により共重合体の親水性が向上し、それに起因してセメント粒子が適度に水和しやすくなり、コンクリート二次製品等を製造する際に早期に脱型することが可能となり、型枠の回転が増し、生産性を向上することができることとなる。また、エステル中の末端アルキル基の炭素数を小さくすることによっても、共重合体の親水性が向上すると予測され、同様の生産性向上効果が期待できる。

【0011】

すなわち本発明は、貫入抵抗値指数が55MPa以上かつスランプ保持指数が80%以上であるセメント組成物を与えるポリカルボン酸系セメント分散剤である。

以下に、本発明を詳述する。

【0012】

本発明における貫入抵抗値指数は、20℃条件下での7時間後の貫入抵抗値である。貫入抵抗値は、試験片の面に垂直に作用する荷重に対する抵抗性を示す指標であり、例えば、以下のようにして測定することができる。

【0013】

<モルタル試験材料>

貫入抵抗値指数測定に必要なモルタル試験片を得るためのモルタル調整は下記の材料を用いて行った。

ヨーロッパ規格セメント（CEM I 52.5）：500g

細骨材（社団法人セメント協会製セメント強さ試験用標準砂：JIS R 52

0 1) : 1 3 5 0 g

本発明のセメント混和剤又は比較セメント混和剤及び消泡剤（NMB社製の商品名「MA 4 0 4」を使用）を含むイオン交換水：2 0 0 g

【0 0 1 4】

<モルタル調整方法>

ホバート型モルタルミキサー（型番N-50、ホバート社製）に、ヨーロッパ規格セメント 5 0 0 g 及び所定量（後で述べる測定方法に従って測定したフロー値が 220 ± 10 mm の範囲になるために必要な添加量）のセメント混和剤を秤量してイオン交換水で希釈したもの 2 0 0 g を入れ、低速回転で 3 0 秒間混練した後、3 0 秒間かけて細骨材 1 3 5 0 g を投入した。投入後、中速回転に変更し、更に 3 0 秒間混練し、回転を停止した。1 5 秒間で壁面に付着したセメントをかき落とし、回転停止してから 1 分 3 0 秒後に再度中速回転で混練を再開し、1 分間混練し、セメント組成物（モルタル）を得た。

【0 0 1 5】

<フロー値の測定方法>

J I S R 5 2 0 1 に準じて行った。

<空気量の測定方法>

調整したモルタルの容積を 5 0 0 m l としたときの重量を測定し、用いた材料の比重から空気量を測定した。

【0 0 1 6】

<貫入抵抗値測定用供試体の調整方法>

上記の方法で調整したモルタルを、プラスチック容器（株式会社テラオカ製パックエース 2 5 0 c c ）に 2 回に分けて入れ、1 回ごとにガラス棒で 1 0 回突付いた後、容器の底を手で軽く 1 0 回叩き、モルタル中の空気を抜いた。その後、蓋をして容器を密閉し、供試体とした。

<貫入抵抗値指数測定方法>

上記の方法で調整した供試体を 2 0 ℃ に保持してある恒温装置内に入れ、7 時間静置した後、取り出し、J I S R 5 2 0 1 に規程されているビカー針装置を用いて、貫入抵抗値を測定した。測定は 2 回ずつ行い、平均値を貫入抵抗値指数

とした。

【0 0 1 7】

本発明におけるスランプ保持指数は、下記式（１）；

$$\text{スランプ保持指数（％）} = 100 \times (\text{30分後のモルタルフロー値}) / (\text{初期モルタルフロー値}) \quad (1)$$

により計算して求めることができる。

初期モルタルフロー値は、上述の測定方法に従って測定した。フロー値を測定した後、モルタルの全量を密閉容器内で所定時間静置し、同様の操作を繰り返し、モルタルフローの経時変化を測定した。なお、モルタルに添加するセメント分散剤の添加量（セメントに対する固形分の質量％）は、初期モルタルフロー値が $20 \pm 10 \text{ mm}$ の範囲になるために必要な添加量である。

【0 0 1 8】

本発明のポリカルボン酸系セメント分散剤は、貫入抵抗値指数及びスランプ保持指数が上記範囲となるセメント組成物を与えることになる。

上記貫入抵抗値指数が 55 MPa 未満であるか、又は、スランプ保持指数が 80% 未満であると、硬化遅延を十分に抑制することができず、また、流動性を十分に向上させることができないため、例えば、工場においてコンクリート二次製品の製造に用いた場合に、早期に脱型して型枠の回転を増すという本発明の作用効果を十分に発揮することができず、生産性を十分に向上させることができないおそれがある。本発明の好ましい形態としては、貫入抵抗値指数が 60 MPa 以上かつスランプ保持指数が 82% 以上の形態である。より好ましくは、貫入抵抗値指数が 65 MPa 以上かつスランプ保持指数が 85% 以上であり、更に好ましくは、貫入抵抗値指数が 70 MPa 以上かつスランプ保持指数が 90% 以上である。

【0 0 1 9】

上記ポリカルボン酸系セメント分散剤としては、例えば、（メタ）アクリル酸と、ポリアルキレングリコールの（メタ）アクリル酸エステルとの共重合体を必須に含むセメント分散剤が好ましい。このような共重合体の好ましい形態としては、（１）主鎖骨格が主にアクリル系である形態、（２）エステル中のアルキレン

オキサイド (AO) 鎖長が長い形態、(3) エステル中の末端アルキル基の炭素数が小さい形態等が挙げられる。

【0020】

上記(1)の形態においては、主鎖骨格を形成するすべての構成単位(単量体単位)を100モル%とすると、アクリル系の構成単位が80モル%以上であることが好ましい。より好ましくは、90モル%以上であり、最も好ましくは、主鎖骨格を形成するすべての構成単位がアクリル系であることである。

上記(2)の形態においては、エステル中のアルキレンオキサイド(AO)鎖長がオキシアルキレン基の平均付加モル数として100~200であることが好ましい。より好ましくは、100以上、125以下であり、更に好ましくは、100以上、110以下である。また、オキシアルキレン基はオキシエチレン基を主成分とすることが好ましい。より好ましくは、50モル%以上がオキシエチレン基であることであり、更に好ましくは、90モル%以上がオキシエチレン基であることである。最も好ましくは、オキシアルキレン基がすべてオキシエチレン基で構成されることである。

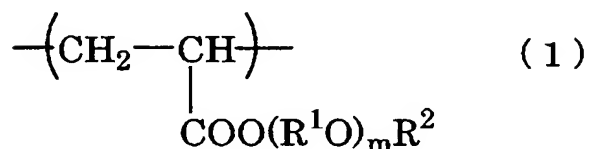
上記(3)の形態においては、エステル中の末端アルキル基の炭素数が1~3であることが好ましい。より好ましくは、炭素数が2以下のアルキル基であり、アルキル基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基である。更に好ましくは、炭素数1の飽和アルキル基、すなわちメチル基である。

【0021】

本発明はまた、下記一般式(1)；

【0022】

【化3】



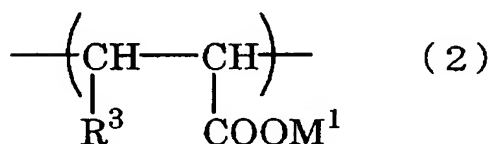
【0023】

(式中、 R^1O は、同一若しくは異なって、炭素数2~18のオキシアルキレン

基を表す。mは、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、100～200の数である。R²は、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を表す。)で表されるポリオキシアルキレンエステル系構成単位(I)と、下記一般式(2)；

【0024】

【化4】



【0025】

(式中、R³は、水素原子、メチル基又は—COOM²を表す。M¹及びM²は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。)で表されるカルボン酸系構成単位(II)とを有するポリカルボン酸系重合体を含んでなる上記ポリカルボン酸系セメント分散剤でもある。

【0026】

上記一般式(1)におけるR¹Oで表されるオキシアルキレン基の炭素数としては、2～18が適当であるが、2～8が好ましく、2～4がより好ましい。また、オキシエチレン基を必須成分として含むことが好ましい。より好ましくは、50モル%以上がオキシエチレン基であることであり、更に好ましくは、90モル%以上がオキシエチレン基であることであり、最も好ましくは、すべてのオキシアルキレン基がオキシエチレン基であることである。なお、オキシアルキレン基の繰り返し単位は同一であっても又は異なってもよく、オキシアルキレン基が2種以上の混合物の形態である場合には、ブロック状付加、ランダム状付加、交互状付加等のいずれの付加形態でもよい。このようにオキシエチレン基を有する共重合体は、水溶性のものとすることが可能であり、本発明においては、このような形態の共重合体を用いることが好ましい。

【0027】

上記R¹Oで表されるオキシアルキレン基の平均付加モル数であるmとしては、

100～200の範囲とすることが好ましい。オキシアルキレン基の平均付加モル数が100未満の場合は早期強度が充分とはならないおそれがあり、200を越えるとスランプ保持性が充分とはならず、早く硬化してしまい、好適な流動性を得ることができないおそれがある。より好ましくは、100～125であり、更に好ましくは、100～110である。また、オキシアルキレン基の中でも、オキシエチレン基を必須に含むことが好ましい。なお、上記平均付加モル数とは、ポリオキシアルキレンエステル系構成単位（I）成分1モル中において付加している当該オキシアルキレン基のモル数の平均値を意味する。

【0028】

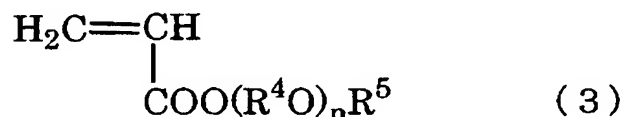
上記一般式（1）における末端基 R^2 は、炭素数が3を超えると、親水性をより向上させて型枠から脱型し易くする効果を充分に得ることができなくなるおそれがあり、好ましくは、炭素数が2以下の炭化水素基であり、炭化水素基の中でも、飽和アルキル基、不飽和アルキル基がより好ましい。更に好ましくは、炭素数1の飽和アルキル基、すなわちメチル基である。なお、これらのアルキル基は、直鎖状であっても分岐状であってもよい。

【0029】

上記ポリオキシアルキレンエステル系構成単位としては、下記一般式（3）；

【0030】

【化5】



【0031】

（式中、 R^4O は、同一若しくは異なって、炭素数2～18のオキシアルキレン基を表す。 n は、オキシアルキレン基の平均付加モル数を表し、100～200の数である。 R^5 は、水素原子又は炭素数1～3の炭化水素基を表す。）で表される単量体（a）を重合させたものが好ましい。

上記一般式（3）における R^4O で表されるオキシアルキレン基、 R^4O で表され

るオキシアルキレン基の平均付加モル数である n としては、上記一般式 (1) と同様である。また、アクリル酸とのエステル結合部分にエチレンオキサイド部分が付加していることがアクリル酸とのエステル化の生産性の向上の点から好ましい。

【0032】

上記単量体 (a) としては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール等の炭素数 1～3 の脂肪族アルコール類、シクロプロパノール等の炭素数 3 の脂環族アルコール類、アリルアルコール等の炭素数 3 の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数 2～18 のアルキレンオキサイド基を 100～200 モル付加したポリオキシアルキレングリコール類、特にエチレンオキサイドが主体であるポリオキシアルキレングリコール類と、アクリル酸とのエステル化物が好適である。上記不飽和アルコールポリアルキレングリコール付加物としては、上述した物であればよいが、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノアリルエーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (3-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-3-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-ブテニル) エーテル、ポリエチレングリコールモノ (1, 1-ジメチル-2-プロペニル) エーテル、ポリエチレンポリプロピレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-プロポキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、シクロヘキシルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、1-オクチルオキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ノニルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ラウリルアルコキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ステアリルアルコキシポリエチレングリコー

ルモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、ナフトキシポリエチレングリコールモノ (3-メチル-3-ブテニル) エーテル、メトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、エトキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノアリルエーテル、メトキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、エトキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテル、フェノキシポリエチレングリコールモノ (2-メチル-2-プロペニル) エーテルが好適である。上記 (アルコキシ) ポリアルキレングリコールモノ (メタ) アクリル酸エステルとしては、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、オクタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、ノニルアルコール、ラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール等の炭素数 1～30 の脂肪族アルコール類、シクロヘキサノール等の炭素数 3～30 の脂環族アルコール類、(メタ) アリルアルコール、3-ブテン-1-オール、3-メチル-3-ブテン-1-オール等の炭素数 3～30 の不飽和アルコール類のいずれかに、炭素数 2～18 のアルキレンオキシド基を 1～300 モル付加したアルコキシポリアルキレングリコール類、特にエチレンオキシドが主体であるアルコキシポリアルキレングリコール類と、(メタ) アクリル酸とのエステル化物が好適である。

【0033】

上記エステル化物としては、以下に示す (アルコキシ) ポリエチレングリコール (ポリ) (炭素数 2～4 のアルキレングリコール) (メタ) アクリル酸エステル類等が好適である。

【0034】

上記エステル化物としては、以下に示す (アルコキシ) ポリエチレングリコール アクリル酸エステル類や、(アルコキシ) ポリエチレングリコール (ポリ) (炭素数 2～4 のアルキレングリコール) アクリル酸エステル類等が好適である。

メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、メトキシ {ポリエチレング

リコール (ポリ) プロピレングリコール} モノアクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、メトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、エトキシポリエチレングリコールモノアクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノアクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、エトキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、プロポキシポリエチレングリコールモノアクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノアクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、プロポキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート。

【0035】

上記ポリオキシアルキレンエステルとしては、他にも、アリルオキシポリエチレングリコールモノアクリレート、アリルオキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール} モノアクリレート、アリルオキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレート、アリルオキシ {ポリエチレングリコール (ポリ) プロピレングリコール (ポリ) ブチレングリコール} モノアクリレートが好適である。

【0036】

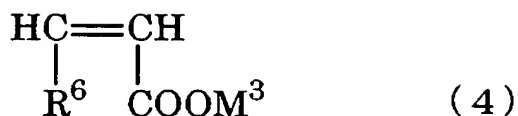
上記一般式 (2) の M^1 における金属原子としては、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属原子等の一価金属原子；カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属原子等の二価金属原子が好適である。また、有機アンモニウムは、プロトン化した有機アミンであり、エタノールアンモニウム、ジエタノールアンモニウム、トリエタノールアンモニウム等のアルカノールアンモニウムや、トリエチルアンモニウムが好適である。更に、アンモニウムであってもよい。

【0037】

上記カルボン酸系構成単位 (II) としては、下記式 (4) ；

【0038】

【化6】



【0039】

(式中、 R^6 は、水素原子、メチル基又は $-\text{COOM}^4$ を表す。 M^3 及び M^4 は、同一若しくは異なって、水素原子、一価金属、二価金属、アンモニウム又は有機アンモニウムを表す。)で表される単量体(b)を重合させたものが好ましい。なお、上記一般式(4)における M^3 における金属原子としては、上記一般式(2)と同様である。

【0040】

なお、上記ポリカルボン酸系重合体において、該構成単位(I)と該構成単位(II)とのモル比(I/II)としては、特に限定されず、1/99~80/20であることが好ましい。より好ましくは、5/95~40/60であり、更に好ましくは、11/89~29/71である。

【0041】

上記ポリカルボン酸系重合体の製造方法としては、重合開始剤を用いて上記構成単位(単量体成分)を共重合することが好ましい。

上記重合方法としては、例えば、溶液重合や塊状重合等の公知の重合方法により行うことができる。重合開始剤としては、公知のものを使用することができ、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム等の過硫酸塩；過酸化水素；アゾビス-2メチルプロピオンアミジン塩酸塩、アゾイソブチロニトリル等のアゾ化合物；ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシド等のパーオキシドが好適である。また、促進剤として、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸ナトリウム、モール塩、ピロ重亜硫酸ナトリウム、ホルムアルデヒドナトリウムスルホキシレート、アスコルビン酸等の還元剤；エチレンジアミン、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、グリシン等のアミン

化合物を併用することもできる。これらの重合開始剤や促進剤は、それぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

【0042】

上記共重合方法においては、連鎖移動剤も必要に応じて使用することができる。このような連鎖移動剤としては、公知のものを1種又は2種以上使用できるが、疎水性連鎖移動剤を用いることもできる。

上記疎水性連鎖移動剤とは、炭素数3以上の炭化水素基をもつチオール化合物又は25℃の水に対する溶解度が10%以下の化合物が好適であり、上述した連鎖移動剤や、ブタンチオール、オクタンチオール、デカンチオール、ドデカンチオール、ヘキサデカンチオール、オクタデカンチオール、シクロヘキシルメルカプタン、チオフェノール、チオグリコール酸オクチル、2-メルカプトプロピオン酸オクチル、3-メルカプトプロピオン酸オクチル、メルカプトプロピオン酸2-エチルヘキシルエステル、オクタン酸2-メルカプトエチルエステル、1,8-ジメルカプト-3,6-ジオキサオクタン、デカントリチオール、ドデシルメルカプタン等のチオール系連鎖移動剤；四塩化炭素、四臭化炭素、塩化メチレン、ブロモホルム、ブロモトリクロロエタン等のハロゲン化物； α -メチルスチレンダイマー、 α -テルピネン、 γ -テルピネン、ジペンテン、ターピノーレン等の不飽和炭化水素化合物が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、炭素数3以上の炭化水素基を有するチオール系連鎖移動剤を含むことが好ましい。

【0043】

上記疎水性連鎖移動剤は、必要に応じて親水性連鎖移動剤1種又は2種と併用してもよい。このような親水性連鎖移動剤としては、公知のものを使用することができ、メルカプトエタノール、チオグリセロール、チオグリコール酸、メルカプトプロピオン酸、2-メルカプトプロピオン酸、3-メルカプトプロピオン酸、チオリンゴ酸、2-メルカプトエタンスルホン酸等のチオール系連鎖移動剤；2-アミノプロパン-1-オール等の1級アルコール；イソプロパノール等の2級アルコール；亜リン酸、次亜リン酸及びその塩（次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウム等）や亜硫酸、亜硫酸水素、亜二チオン酸、メタ重亜硫酸及びその

塩（亜硫酸ナトリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜二チオン酸ナトリウム、メタ重亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素カリウム、亜二チオン酸カリウム、メタ重亜硫酸カリウム等）の低級酸化物及びその塩が好適である。

【0044】

上記連鎖移動剤の反応容器への添加方法としては、滴下、分割投入等の連続投入方法を適用することができる。また、連鎖移動剤を単独で反応容器へ導入してもよく、単量体成分を構成するオキシアルキレン基を有する単量体、溶媒等とあらかじめ混同しておいてもよい。

【0045】

上記共重合方法は、回分式でも連続式でも行うことができる。また、共重合の際、必要に応じて使用される溶媒としては、公知のものを使用でき、水；メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール等のアルコール類；ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン等の芳香族又は脂肪族炭化水素類；酢酸エチル等のエステル類；アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類が好適である。これらは単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。これらの中でも、単量体成分及び得られるポリカルボン酸系重合体の溶解性の点から、水及び炭素数1～4の低級アルコールからなる群より選択される1種又は2種以上の溶媒を用いることが好ましい。

【0046】

上記共重合方法において、単量体成分や重合開始剤等の反応容器への添加方法としては、反応容器に単量体成分の全てを仕込み、重合開始剤を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法；反応容器に単量体成分の一部を仕込み、重合開始剤と残りの単量体成分を反応容器内に添加することによって共重合を行う方法、反応容器に重合溶媒を仕込み、単量体と重合開始剤の全量を添加する方法等が好適である。このような方法の中でも、得られる重合体の分子量分布を狭く（シャープに）することができ、セメント分散性を向上することができることから、重合開始剤と単量体を反応容器に逐次滴下する方法で共重合を行うことが好ましい。また、単量体成分の共重合性が向上して得られる重合体の保存安定性がより向上することから、共重合中の反応容器内の水の濃度を85%以下に維持し

て共重合反応を行うことが好ましい。より好ましくは、60%以下であり、更に好ましくは、50%以下である。

【0047】

上記共重合方法において、共重合温度等の共重合条件としては、用いられる共重合方法、溶媒、重合開始剤、連鎖移動剤により適宜定められるが、共重合温度としては、通常0℃以上であることが好ましく、また、150℃以下であることが好ましい。より好ましくは、40℃以上であり、更に好ましくは、50℃以上であり、特に好ましくは、60℃以上である。また、より好ましくは、120℃以下であり、更に好ましくは、100℃以下であり、特に好ましくは、85℃以下である。

上記共重合方法により得られる重合体は、そのままでもセメント分散剤の主成分として用いられるが、必要に応じて、更にアルカリ性物質で中和して用いてもよい。アルカリ性物質としては、一価金属及び二価金属の水酸化物、塩化物及び炭酸塩等の無機塩；アンモニア；有機アンモニウムを用いることが好ましい。

【0048】

上記共重合方法においては、上記カルボン酸系構成単位(II)の中和率を0～60mol%として単量体成分の共重合を行うことが好ましい。カルボン酸系構成単位(II)の中和率は、カルボン酸系構成単位(II)の全モル数を100mol%としたときに、塩を形成しているカルボン酸系構成単位(II)のmol%で表されることになる。カルボン酸系構成単位(II)の中和率が60mol%を超えると、共重合工程における重合率が上がらず、得られる重合体の分子量が低下したり、製造効率が低下したりするおそれがある。より好ましくは、50mol%以下であり、更に好ましくは、40mol%以下、更に好ましくは、30mol%以下であり、特に好ましくは、20mol%以下であり、最も好ましくは、10mol%以下である。

【0049】

上記カルボン酸系構成単位(II)の中和率を0～60mol%として共重合を行う方法としては、全て酸型であるカルボン酸系構成単位(II)、すなわち全てのカルボン酸系構成単位(II)において上記一般式(2)における M^1 が水素原子

であるものを中和せずに共重合に付することにより行う方法や、カルボン酸系構成単位 (II) をアルカリ性物質を用いてナトリウム塩やアンモニウム塩等の塩の形態に中和するとき中和率を 0～60mol%としたものを共重合に付することにより行う方法が好適である。

【0050】

上記ポリカルボン酸系重合体は、上述したように単量体成分を共重合してなるが、ポリカルボン酸重合体の好ましい分子量範囲としてはゲルパーミーエーションクロマトグラフィー（以下「GPC」という）によるポリエチレングリコール換算の重量平均分子量 (Mw) が 3000～500000 である。重量平均分子量が 3000 未満では、セメント分散剤の減水性において充分とはならないおそれがあり、また、500000 を越える分子量では、セメント分散剤の減水性及び流動性において充分とはならないおそれがある。より好ましくは、4000～300000 であり、更に好ましくは、5000～100000 であり、最も好ましくは、20000～90000 である。なお、本明細書中、重合体の重量平均分子量は、下記 GPC 測定条件により測定される値である。

【0051】

GPC 分子量測定条件

使用カラム：東ソー社製 TSK guard column SWXL+TSK gel 1 G4000SWXL+G3000SWXL+G2000SWXL

溶離液：水 10999 g、アセトニトリル 6001 g の混合溶媒に酢酸ナトリウム三水合物 115.6 g を溶かし、更に酢酸で pH 6.0 に調整した溶離液溶液を用いる。

打込み量：0.5% 溶離液溶液 100 μ L

溶離液流速：0.8 mL/min

カラム温度：40℃

標準物質：ポリエチレングリコール、ピークトップ分子量 (Mp) 272500、219300、85000、46000、24000、12600、4250、7100、1470

検量線次数：三次式

検出器：日本W a t e r s 社製 4 1 0 示差屈折検出器

解析ソフト：日本W a t e r s 社製 M I L L E N N I U M V e r . 3 . 2 1

【0052】

本発明は更に、上記ポリカルボン酸系セメント分散剤を使用し、かつ30℃以上の温度条件下で養生させる工程を含むコンクリート二次製品の製造方法でもある。

【0053】

上記セメント分散剤は、各種水硬性材料、すなわちセメントや石膏等のセメント組成物やそれ以外の水硬性材料に用いることができる。このような水硬性材料と水と本発明のセメント分散剤とを含有し、更に必要に応じて細骨材（砂等）や粗骨材（碎石等）を含む水硬性組成物としては、セメントペースト、モルタル、コンクリート、プラスターが好適である。より好ましくは、コンクリートに使用することであり、該コンクリートと本発明のセメント分散剤とを用いることにより、例えば、コンクリート二次製品を製造する形態が好適である。このようなコンクリート二次製品を製造する方法は、本発明の好ましい実施形態である。

【0054】

上記コンクリートは、セメント、細骨材（砂等）、粗骨材（砂石等）を主成分とするものであるが、該セメントとしては、ポルトランドセメント（普通、早強、超早強、中庸熟、耐硫酸塩及びそれぞれの低アルカリ形）、各種混合セメント（高炉セメント、シリカセメント、フライアッシュセメント）、白色ポルトランドセメント、アルミナセメント、超速硬セメント（1クリンカー速硬性セメント、2クリンカー速硬性セメント、リン酸マグネシウムセメント）、グラウト用セメント、油井セメント、低発熱セメント（低発熱型高炉セメント、フライアッシュ混合低発熱型高炉セメント、ビーライト高含有セメント）、超高強度セメント、セメント系固化材、エコセメント（都市ごみ焼却灰、下水汚泥焼却灰の一種以上を原料として製造されたセメント）が好適であり、更に、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石灰石粉末等の微粉体や石膏を添加してもよい。また、骨材としては、砂利、碎石、水砕スラグ、再生骨材等以外に、珪石質、粘土質、ジル

コン質、ハialルミナ質、炭化珪素質、黒鉛質、クロム質、クロマグ質、マグネシア質等の耐火骨材が使用可能である。

【0055】

上記コンクリートにおいては、その 1 m^3 あたりの単位水量、セメント使用量及び水／セメント比としては、単位水量 $100\sim185\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $250\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比） $=0.1\sim0.7$ とすることが好ましく、より好ましくは、単位水量 $120\sim175\text{ kg/m}^3$ 、使用セメント量 $270\sim800\text{ kg/m}^3$ 、水／セメント比（質量比） $=0.2\sim0.65$ が推奨され、貧配合～富配合まで幅広く使用可能である。このようなコンクリート二次製品は、高減水率領域、すなわち、水／セメント比（質量比） $=0.15\sim0.5$ （好ましくは、 $0.15\sim0.4$ ）といった水／セメント比の低い領域においても使用可能であり、更に、単位セメント量の多い高強度コンクリート、単位セメント量が 300 kg/m^3 以下の貧配合コンクリートのいずれにも有効である。

【0056】

上記コンクリートにおける本発明のセメント分散剤の配合割合としては、固形分換算でセメント質量の $0.01\sim10.0$ 質量%とすることが好ましい。このような添加量により、単位水量の低減、早期強度の増大、分散性の向上等の各種の好ましい諸効果がもたらされる。上記配合割合が 0.01% 未満では、性能的に充分とはならないおそれがあり、逆に 10.0% を超える多量を使用しても、その効果は実質上頭打ちとなり経済性の面からも不利となるおそれがある。配合割合の好適範囲としては、より好ましくは $0.02\sim5.0$ 質量%であり、更に好ましくは $0.05\sim3.0$ 質量%であり、特に好ましくは $0.1\sim2.0$ 質量%である。

【0057】

上記ポリカルボン酸系セメント分散剤は、公知のセメント添加剤と併用することができる。このようなセメント添加剤としては、以下のものが挙げられる。なお、公知のセメント添加剤を用いる場合、本発明のセメント分散剤と公知のセメント添加剤との配合質量比は、使用する公知のセメント添加剤の種類、配合及び試

験条件等の違いにより一義的には決められないが、それぞれ固形分換算の比率として、1～99/99～1が好ましく、5～95/95～5がより好ましく、10～90/90～10が更に好ましい。

【0058】

(1) 水溶性高分子物質：ポリアクリル酸（ナトリウム）、ポリメタクリル酸（ナトリウム）、ポリマレイン酸（ナトリウム）、アクリル酸・マレイン酸共重合物のナトリウム塩等の不飽和カルボン酸重合物；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリオキシエチレンあるいはポリオキシプロピレンのポリマー又はそれらのコポリマー；メチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、カルボキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース等の非イオン性セルロースエーテル類；酵母グルカンやキサントガム、 β -1, 3グルカン類（直鎖状、分岐鎖状の何れでも良く、一例を挙げれば、カードラン、パラミロン、バキマン、スクレログルカン、ラミナラン等）等の微生物醗酵によって製造される多糖類；ポリアクリルアミド；ポリビニルアルコール；デンプン；デンプンリン酸エステル；アルギン酸ナトリウム；ゼラチン；分子内にアミノ基を有するアクリル酸のコポリマー及びその四級化合物等。

【0059】

(2) 高分子エマルジョン：（メタ）アクリル酸アルキル等の各種ビニル単量体の共重合物等。

(3) 遅延剤：グルコン酸、グルコヘプトン酸、アラボン酸、リンゴ酸又はクエン酸、及び、これらの、ナトリウム、カリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、トリエタノールアミン等の無機塩又は有機塩等のオキシカルボン酸並びにその塩；グルコース、フラクトース、ガラクトース、サッカロース、キシロース、アピオース、リボース、異性化糖等の単糖類や、二糖、三糖等のオリゴ糖、又はデキストリン等のオリゴ糖、又はデキストラン等の多糖類、これらを含む糖蜜類等の糖類；ソルビトール等の糖アルコール；珪弗化マグネシウム；リン酸並びにその塩又はホウ酸エステル類；アミノカルボン酸とその塩；アルカリ可溶タンパク質；フミン酸；タンニン酸；フェノール；グリセリン等の多価アルコ

ール；アミノトリ（メチレンホスホン酸）、1-ヒドロキシエチリデン-1, 1-ジホスホン酸、エチレンジアミンテトラ（メチレンホスホン酸）、ジエチレントリアミンペンタ（メチレンホスホン酸）及びこれらのアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等のホスホン酸及びその誘導体等。

【0060】

（4）早強剤・促進剤：塩化カルシウム、亜硝酸カルシウム、硝酸カルシウム、臭化カルシウム、ヨウ化カルシウム等の可溶性カルシウム塩；塩化鉄、塩化マグネシウム等の塩化物；硫酸塩；水酸化カリウム；水酸化ナトリウム；炭酸塩；チオ硫酸塩；ギ酸及びギ酸カルシウム等のギ酸塩；アルカノールアミン；アルミナセメント；カルシウムアルミネートシリケート等。

（5）鉱油系消泡剤：燈油、流動パラフィン等。

（6）油脂系消泡剤：動植物油、ごま油、ひまし油、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

（7）脂肪酸系消泡剤：オレイン酸、ステアリン酸、これらのアルキレンオキサイド付加物等。

（8）脂肪酸エステル系消泡剤：グリセリンモノリシノレート、アルケニルコハク酸誘導体、ソルビトールモノラウレート、ソルビトールトリオレエート、天然ワックス等。

【0061】

（9）オキシアルキレン系消泡剤：（ポリ）オキシエチレン（ポリ）オキシプロピレン付加物等のポリオキシアルキレン類；ジエチレングリコールヘプチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシプロピレンブチルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン-2-エチルヘキシルエーテル、炭素数12～14の高級アルコールへのオキシエチレンオキシプロピレン付加物等の（ポリ）オキシアルキルエーテル類；ポリオキシプロピレンフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等の（ポリ）オキシアルキレン（アルキル）アリアルエーテル類；2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-デシン-4, 7-ジオール、2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール、3-メチル-1-ブチン-3-オール等のアセチレンアルコールにアルキレンオ

キサイドを付加重合させたアセチレンエーテル類；ジエチレングリコールオレイン酸エステル、ジエチレングリコールラウリル酸エステル、エチレングリコールジステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレン脂肪酸エステル類；ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタントリオレイン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンソルビタン脂肪酸エステル類；ポリオキシプロピレンメチルエーテル硫酸ナトリウム、ポリオキシエチレンドデシルフェノールエーテル硫酸ナトリウム等の（ポリ）オキシアルキレンアルキル（アリアル）エーテル硫酸エステル塩類；（ポリ）オキシエチレンステアリン酸エステル等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルリン酸エステル類；ポリオキシエチレンラウリルアミン等の（ポリ）オキシアルキレンアルキルアミン類；ポリオキシアルキレンアミド等。

【0062】

（10）アルコール系消泡剤：オクチルアルコール、ヘキサデシルアルコール、アセチレンアルコール、グリコール類等。

（11）アミド系消泡剤：アクリレートポリアミン等。

（12）リン酸エステル系消泡剤：リン酸トリブチル、ナトリウムオクチルホスフェート等。

（13）金属石鹸系消泡剤：アルミニウムステアレート、カルシウムオレエート等。

（14）シリコーン系消泡剤：ジメチルシリコーン油、シリコーンペースト、シリコーンエマルジョン、有機変性ポリシロキサン（ジメチルポリシロキサン等のポリオルガノシロキサン）、フルオロシリコーン油等。

【0063】

（15）AE剤：樹脂石鹸、飽和あるいは不飽和脂肪酸、ヒドロキシステアリン酸ナトリウム、ラウリルサルフェート、ABS（アルキルベンゼンスルホン酸）、LAS（直鎖アルキルベンゼンスルホン酸）、アルカンスルホネート、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテル硫酸エステル又はその塩、ポリオキシエチレンアルキル（フェニル）エーテルリン酸エステル又はその塩、蛋白質材料、アルケニルスルホコハ

ク酸、 α -オレフィンスルホネート等。

【0064】

(16) その他界面活性剤：オクタデシルアルコールやステアシルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂肪族1価アルコール、アビエチルアルコール等の分子内に6～30個の炭素原子を有する脂環式1価アルコール、ドデシルメルカプタン等の分子内に6～30個の炭素原子を有する1価メルカプタン、ノニルフェノール等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアルキルフェノール、ドデシルアミン等の分子内に6～30個の炭素原子を有するアミン、ラウリン酸やステアリン酸等の分子内に6～30個の炭素原子を有するカルボン酸に、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドを10モル以上付加させたポリアルキレンオキサイド誘導体類；アルキル基又はアルコキシル基を置換基として有してもよい、スルホン基を有する2個のフェニル基がエーテル結合した、アルキルジフェニルエーテルスルホン酸塩類；各種アニオン性界面活性剤；アルキルアミンアセテート、アルキルトリメチルアンモニウムクロライド等の各種カチオン性界面活性剤；各種ノニオン性界面活性剤；各種両性界面活性剤等。

【0065】

(17) 防水剤：脂肪酸（塩）、脂肪酸エステル、油脂、シリコン、パラフィン、アスファルト、ワックス等。

(18) 防錆剤：亜硝酸塩、リン酸塩、酸化亜鉛等。

(19) ひび割れ低減剤：ポリオキシアルキルエーテル類；2-メチルー2,4-ペンタンジオール等のアルカンジオール類等。

(20) 膨張材：エトリンガイト系、石炭系等。

【0066】

その他の公知のセメント添加剤としては、セメント湿潤剤、増粘剤、分離低減剤、凝集剤、乾燥収縮低減剤、強度増進剤、セルフレベリング剤、防錆剤、着色剤、防カビ剤、高炉スラグ、フライアッシュ、シンダーアッシュ、クリンカーアッシュ、ハスクアッシュ、シリカヒューム、シリカ粉末、石膏等を挙げることができる。これら公知のセメント添加剤は単独で用いてもよく、2種以上を併用して

もよい。

上記ポリカルボン酸系セメント分散剤は、上述したセメント添加剤の他に、例えば、コンクリート二次製品の分散性、早期強度等を向上させるものと併用させてもよい。

【0067】

上記養生温度については、30℃以上250℃以下が好ましい。コンクリート全体が該温度範囲になる必要はなく、コンクリートの一番温度の高い部分が、養生期間中上記温度範囲にあればよい。30℃より低温では、脱型するまでの時間が多くかかり、また、250℃より高温では、コンクリート製品にひび割れ等が生じ、好ましくない。

【0068】

コンクリートを30℃以上で養生する方法にはいろいろあるが、例えば、打設したコンクリートの周囲を保温材で覆い、進行する水和熱によって昇温する方法、ボイラー等で発生させた蒸気を用いて常圧下加温加湿する常圧蒸気養生や圧力容器内で高温高圧の飽和蒸気を用いて行うオートクレーブ養生等が挙げられる。

【0069】

また上記の養生は、コンクリートを型枠に流し込んだ後に、締め固め操作を経てから行ってもよい。締め固め方法にも種々の方法があるが、例えば、棒状の内部振動機、型枠又は型枠を置く台に取り付けた外部振動機等を用いて、コンクリートを締め固める「振動締め固め」、コンクリートを打ち込んだ型枠を遠心機にのせて回転させて締め固める「遠心力締め固め」や油圧装置等を用いてコンクリートに圧力をかけることによって締め固める「加圧締め固め」等の方法が挙げられる。更に上記の締め固め操作を経ないで、自己充填性のコンクリートである高流動コンクリートを型枠に流し込んでから、養生を行ってもよい。

【0070】

本発明はそして、上記ポリカルボン酸系セメント分散剤を使用し、かつ型枠の周囲を断熱材で覆って養生させる工程を含むコンクリート二次製品の製造方法でもある。

上記断熱材は、公知の断熱材を使用することができる。例えば、コルク、綿、フ

ェルト、発泡スチロール、発泡ウレタン等の有機系断熱材や、アスベスト、ガラスウール、スラグウール等の無機系断熱材等が挙げられる。

【0071】

【実施例】

以下に実施例を挙げて本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、特に断りのない限り、「部」は、「重量部」を、「%」は、「質量%」を意味するものとする。

【0072】

製造例 1

セメント分散剤 1 の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 149.5 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 100 個）55.29 部、アクリル酸 4.71 部、水 60 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 0.49 部を混合したモノマー水媒体液 120.49 部を 4 時間、並びに、ペルオキソ二硫酸アンモニウム 0.69 部を溶かした水溶液 30 部を 5 時間かけて滴下した。その後、1 時間引き続いて 80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液で pH 7.0 まで中和して、重量平均分子量 46500 の重合体水溶液からなる本発明のセメント分散剤 1 を得た。

【0073】

比較製造例 1

比較セメント分散剤 1 の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水 99.97 部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で 80℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノアクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数 23 個）113.3 部、アクリル酸 21.7 部、水 33.35 部、30%水酸化ナトリウム水溶液 0.4 部及び連鎖移動剤として 3-メルカプトプロピオン酸 1.29 部を混合したモノマー水媒体液 1

68. 75部を4時間、並びに、ペルオキシ二硫酸アンモニウム1.55部を溶かした水溶液30部を5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて80℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量19000の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤1を得た。

【0074】

比較製造例2

比較セメント分散剤2の製造

温度計、攪拌機、滴下漏斗、窒素導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に水90部を仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、窒素雰囲気下で50℃まで加熱した。次に、メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレート（エチレンオキシドの平均付加モル数90個）53.87部、メタクリル酸6.13部、水90部、及び、連鎖移動剤として3-メルカプトプロピオン酸0.33部を混合したモノマー水媒体液150.33部を4時間、並びに、過酸化水素0.23部を溶かした水溶液30部及びL-アスコルビン酸0.3部を溶かした水溶液30部を5時間かけて滴下した。その後、1時間引き続いて50℃に温度を維持し、重合反応を完結させ、30%水酸化ナトリウム水溶液でpH7.0まで中和して、重量平均分子量65200の重合体水溶液からなる比較セメント分散剤2を得た。

【0075】

製造例1及び比較製造例1～2で得たセメント分散剤の組成を以下の表1に示す。

【0076】

【表1】

| | エステル | 酸 | 組成(重量%) | | 分子量 |
|------|-----------|------|---------|------|-------|
| | | | エステル | 酸 | |
| 実施例1 | PGM-100AE | SA | 90 | 10 | 46500 |
| 比較例1 | PGM-23AE | SA | 80 | 20 | 19000 |
| 比較例2 | PGM-90E | SMAA | 87.5 | 12.5 | 64000 |

【0077】

物性評価

本発明のセメント分散剤（１）、及び、比較のために比較セメント分散剤（１）～（２）をそれぞれ添加したモルタルを調整し、貫入抵抗値とフロー値を測定した。試験に使用した材料及びモルタル配合は以下の通りである。

ヨーロッパ規格セメント（CEM I 52.5）：500 g

細骨材（社団法人セメント協会製セメント強さ試験用標準砂：JIS R 5201）：1350 g

本発明のセメント混和剤又は比較セメント混和剤及び消泡剤（NMB社製の商品名「MA404」を使用）を含むイオン交換水：200 g

各セメント分散剤の添加量（セメントに対する固形分の質量％）は表２に示す。

【0078】

【表２】

| | 添加量 | フロー(mm) | 貫入抵抗値(MPa) | | | | 養生方法 |
|------|------|---------|------------|------|------|------|------|
| | | | 3.5h | 5h | 6h | 7h | |
| 実施例1 | 0.35 | 218 | — | 9.1 | 26.2 | 64.6 | A |
| 実施例2 | 0.35 | 218 | 42.2 | — | — | — | B |
| 実施例3 | 0.35 | 218 | — | 24.8 | — | — | C |
| 比較例1 | 0.25 | 221 | — | 6 | 17.5 | 52.4 | A |
| 比較例2 | 0.23 | 210 | — | 7.3 | 21.6 | 45.5 | A |

【0079】

上記表中、フロー（mm）は、モルタルの混練直後のフロー値、すなわち０分後のフロー値である。また、上記表中、A、B及びCについては、後述の養生方法を示す。

【0080】

貫入抵抗値は、上記の＜貫入抵抗値指数測定方法＞で述べた方法で測定した。

貫入抵抗値測定用供試体を養生する方法は以下の３種類の方法で行った。

A：モルタルをプラスチック容器に充填し、20℃に保持してある恒温装置内で静置。

B：モルタルをプラスチック容器に充填し、40℃に保った水浴中で静置。

C：モルタルをガラス容器に充填し、周りを発泡スチロールで断熱し、20℃の室内で静置。

貫入抵抗値の測定は、

Aでは5時間後、6時間後、7時間後に行った。

Bでは3時間半後、Cでは5時間後に行った。

【0081】

実施例1～3では、本発明のセメント分散剤1を用い、実施例1では養生方法A、実施例2では養生方法B、実施例3では養生方法Cを採用して実験を行った。また比較例1では、比較セメント分散剤1を用い、比較例2では、比較セメント分散剤2を用いて、共に養生方法Aで養生した。

【0082】

それぞれの結果を表2に示す。

表2より、実施例1で用いたポリカルボン酸系セメント分散剤の貫入抵抗値指数は64.6MPaであることが分かる。

また表2の結果より、供試体を加熱したり（養生方法B）、周囲を断熱したり（養生方法C）することで、何も工夫しない場合（養生方法A）よりも、短い時間で高い貫入抵抗値を示すことが明らかである。すなわち実施例1で用いたポリカルボン酸系セメント分散剤を用いて、30℃以上の温度条件下で養生したり、型枠の周囲を断熱材で覆って養生したりすることで、脱型可能な強度を得るまでの時間を短縮することができ、型枠の回転を早め、生産性を向上することとなる。

【0083】

実施例1については、0分後、15分後、30分後、45分後、60分後のフロー値（mm）を測定した。結果を表3に示す。また、初期モルタルフロー値及び30分後のモルタルフロー値より、下記式（1）；

$$\text{スランプ保持指数（\%）} = 100 \times \left(\frac{\text{30分後のモルタルフロー値}}{\text{初期モルタルフロー値}} \right) \quad (1)$$

を用いて、スランプ保持指数を求めた結果、84.4％であった。

【0084】

【表 3】

| | フロー(mm) |
|------|---------|
| 0分後 | 218 |
| 15分後 | 203 |
| 30分後 | 184 |
| 45分後 | 160 |
| 60分後 | 151 |

【0 0 8 5】

【発明の効果】

本発明のセメント分散剤は、上述の構成よりなるので、高い分散性を発揮し、しかも、コンクリート二次製品等を製造する際に早期に脱型することにより、型枠の回転が増し、生産性を向上することができることから、基本性能に優れた土木・建築構造物等の構築において作業効率等を改善することができるものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高い分散性を発揮し、しかも、コンクリート二次製品等を製造する際に早期に脱型することが可能であり、型枠の回転が増し、生産性を向上することができるポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法を提供する。

【解決手段】 貫入抵抗値指数が 5 5 M P a 以上かつスランプ保持指数が 8 0 % 以上であるセメント組成物を与えるポリカルボン酸系セメント分散剤及びそれを使用してなるコンクリート二次製品の製造方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

| | |
|---------|--------------------------|
| 特許出願の番号 | 特願 2 0 0 3 - 1 0 6 8 9 0 |
| 受付番号 | 5 0 3 0 0 5 9 7 5 9 8 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 第五担当上席 0 0 9 4 |
| 作成日 | 平成 1 5 年 4 月 1 1 日 |

< 認定情報・付加情報 >

| | |
|-------|-------------|
| 【提出日】 | 平成15年 4月10日 |
|-------|-------------|

次頁無

特願 2 0 0 3 - 1 0 6 8 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 6 2 8]

1. 変更年月日 2 0 0 0 年 1 2 月 6 日

[変更理由] 住所変更

住 所 大阪府大阪市中央区高麗橋 4 丁目 1 番 1 号

氏 名 株式会社日本触媒